

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:

Sandrine DECOSTER et al.

Serial No.: New U.S. Patent Application

Filed: October 20, 2000

For: COSMETIC COMPOSITIONS  
COMPRISING AT LEAST ONE  
SILICONE COPOLYMER  
AND AT LEAST ONE ADDITIONAL  
SILICONE, AND USES THEREOF

Group Art Unit: Unassigned

Examiner: Unassigned



CLAIM FOR PRIORITY

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

Under the provisions of Section 119 of 35 U.S.C., Applicants hereby claim the benefit of the filing date of French Patent Application No. 99 13096, filed October 20, 1999, for the above identified United States Patent Application.

In support of Applicants' claim for priority, filed herewith is one certified copy of French Patent Application No. 99 13096.

If any fees are due in connection with the filing of this paper, the Commissioner is authorized to charge our Deposit Account No. 06-0916.

Respectfully submitted,

FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW,  
GARRETT & DUNNER, L.L.P.

By:

Michele L. Mayberry  
Reg. No. 45,644

Date: October 20, 2000

LAW OFFICES

NEGAN, HENDERSON,  
ARABOW, GARRETT,  
& DUNNER, L.L.P.  
300 I STREET, N. W.  
WASHINGTON, DC 20005  
202-408-4000

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 15 SEP. 2000

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



# BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle-Livre VI



N° 55-1328

## NOTIFICATION DU NUMÉRO D'ENREGISTREMENT NATIONAL

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir en lettres capitales

08 540c W/170299

<b>DATE DE REMISE DES PIÈCES</b> 20/10/99 <b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b> 913096 <b>DÉPARTEMENT DE DÉPÔT</b> 75 INPI PARIS B <b>DATE DE DÉPÔT</b> 20 OCT. 1999		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b>  L'OREAL - DPI LE BLAINVAUX Françoise 6 rue Sincholle 92585 CLICHY CEDEX  <b>n° du pouvoir permanent</b>   <b>références du correspondant</b>   <b>téléphone</b> OA99299/FLB     01.47.56.71.42									
<b>2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle</b> <input checked="" type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> demande divisionnaire <input type="checkbox"/> certificat d'utilité <input type="checkbox"/> transformation d'une demande de brevet européen  <input type="checkbox"/> demande initiale <input type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> certificat d'utilité n°  <b>Établissement du rapport de recherche</b> <input type="checkbox"/> différé <input checked="" type="checkbox"/> immédiat Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance <input type="checkbox"/> oui <input checked="" type="checkbox"/> non											
<b>Titre de l'invention (200 caractères maximum)</b> Compositions cosmétiques contenant un copolymère vinyl diméthicone/diméthicone et une silicone et leurs utilisations											
<b>3 DEMANDEUR (S)</b> n° SIREN . . . . . code APE-NAF . . . . . Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination L'OREAL  <b>Nationalité (s)</b> Française  <b>Adresse (s) complète (s)</b> 14 rue Royale 75008 PARIS		<b>Forme juridique</b> SA  <b>Pays</b> FRANCE									
En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre <input type="checkbox"/>											
<b>4 INVENTEUR (S)</b> Les inventeurs sont les demandeurs <input type="checkbox"/> oui <input checked="" type="checkbox"/> non Si la réponse est non, fournir une désignation séparée											
<b>5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b> <input type="checkbox"/> requise pour la 1ère fois <input type="checkbox"/> requise antérieurement au dépôt : joindre copie de la décision d'admission											
<b>6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE</b> <table border="1"><thead><tr><th>pays d'origine</th><th>numéro</th><th>date de dépôt</th><th>nature de la demande</th></tr></thead><tbody><tr><td> </td><td> </td><td> </td><td> </td></tr></tbody></table>				pays d'origine	numéro	date de dépôt	nature de la demande				
pays d'origine	numéro	date de dépôt	nature de la demande								
<b>7 DIVISIONS</b> antérieures à la présente demande n°      date      n°      date											
<b>8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (nom et qualité du signataire)  LE BLAINVAUX Françoise		<b>SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION</b>  <b>SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI</b>  									

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

DÉPARTEMENT DES BREVETS

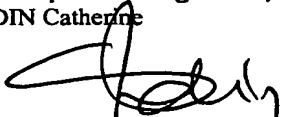
26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° .../...  
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W /250899

<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif)		OA99299/FLB	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		9913096	
<b>TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> COMPOSITIONS COSMETIQUES CONTENANT UN COPOLYMERE VINYLDIMETHICONE/DIMETHICONE ET UNE SILICONE ET LEURS UTILISATIONS.			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> L'OREAL			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
<b>Nom</b>		DECOSTER	
<b>Prénoms</b>		Sandrine	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	20 avenue Ernest Renan	
	<b>Code postal et ville</b>	95210	ST GRATIEN
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>			
<b>Nom</b>		DOUIN	
<b>Prénoms</b>		Véronique	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	15 rue Descombes	
	<b>Code postal et ville</b>	75017	PARIS
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>			
<b>Nom</b>		BAILLY	
<b>Prénoms</b>		Virginie	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	12 rue des Bateliers	
	<b>Code postal et ville</b>	92110	CLICHY
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>			
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> <b>(N m et qualité du signataire)</b> DODIN Catherine 			

# DOCUMENT COMPORTANT DES MODIFICATIONS

PAGE(S) DE LA DESCRIPTION OU DES REVENDEICATIONS OU PLANCHE(S) DE DESSIN			R.M.*	DATE DE LA CORRESPONDANCE	TAMPON DATEUR DU CORRECTEUR
Modifiée(s)	Supprimée(s)	Ajoutée(s)			
1, 2, 4, 5					AMH 28 DEC. 1999
24 à 28			X		

Un changement apporté à la rédaction des revendications d'origine, sauf si celui-ci découle des dispositions de l'article R.612-36 du code de la Propriété Intellectuelle, est signalé par la mention «R.M.» (revendications modifiées).

**COMPOSITIONS COSMETIQUES CONTENANT UN COPOLYMERE VINYL  
DIMETHICONE/DIMETHICONE ET UNE SILICONE ET LEURS UTILISATIONS.**

La présente invention concerne de nouvelles compositions cosmétiques comprenant  
5 dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins une silicone et au moins un  
copolymère dimethicone à insaturation éthylénique/dimethicone.

Il est bien connu que des cheveux qui ont été sensibilisés (i.e. abîmés et/ou fragilisés) à  
des degrés divers sous l'action d'agents atmosphériques ou sous l'action de traitements  
10 mécaniques ou chimiques, tels que des colorations, des décolorations et/ou des  
permanentes, sont souvent difficiles à démêler et à coiffer, et manquent de douceur.

On a déjà préconisé dans les compositions pour le lavage ou le soin des matières  
kératiniques telles que les cheveux l'utilisation d'agents conditionneurs, notamment des  
15 polymères cationiques ou des silicones, pour faciliter le démêlage des cheveux et pour  
leur communiquer douceur et souplesse. Cependant, les avantages cosmétiques  
mentionnés ci-avant s'accompagnent malheureusement également, sur cheveux séchés,  
de certains effets cosmétiques jugés indésirables, à savoir un alourdissement de la  
coiffure (manque de légèreté du cheveu), un manque de lissage (cheveu non homogène  
20 de la racine à la pointe).

En outre, l'usage des polymères cationiques dans ce but présente divers inconvénients.  
En raison de leur forte affinité pour les cheveux, certains de ces polymères se déposent  
de façon importante lors d'utilisations répétées, et conduisent à des effets indésirables tel  
qu'un toucher désagréable, chargé, un raidissement des cheveux, et une adhésion  
25 interfibrés affectant le coiffage. Ces inconvénients sont accentués dans le cas de  
cheveux fins, qui manquent de nervosité et de volume.

En résumé, il s'avère que les compositions cosmétiques actuelles contenant des  
silicones, ne donnent pas complètement satisfaction.  
30

La demanderesse a maintenant découvert que l'association d'au moins un copolymère  
siliconé de viscosité comprise entre  $10^6$  et  $100.10^6$  cP avec des silicones permet de  
remédier à ces inconvénients.



Ainsi, à la suite d'importantes recherches menées sur la question, il a maintenant été trouvé par la Demanderesse qu'en introduisant au moins un copolymère siliconé particulier de viscosité comprise entre  $10^6$  et  $100.10^6$  cP dans les compositions en particulier capillaires de l'art antérieur à base de silicones, il est possible de limiter, voire

5 supprimer, les problèmes généralement liés à l'emploi de telles compositions, à savoir en particulier l'alourdissement (toucher chargé lors d'applications répétées), le manque de lissage et de douceur des cheveux, tout en conservant les autres propriétés cosmétiques avantageuses qui sont attachés aux compositions à base d'agents conditionneurs.

10 Par ailleurs, les compositions de l'invention appliquées sur la peau notamment sous forme de bain moussant ou de gel douche, apportent une amélioration de la douceur de la peau.

Ainsi, selon la présente invention, il est maintenant proposé de nouvelles compositions cosmétiques, comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un

15 copolymère siliconé tel que défini ci-dessous de viscosité comprise entre  $10^6$  et  $100.10^6$  cP et au moins une silicone.

Un autre objet de l'invention concerne l'utilisation d'au moins un copolymère siliconé tel que défini ci-dessous de viscosité comprise entre  $10^6$  et  $100.10^6$  cP dans, ou pour la

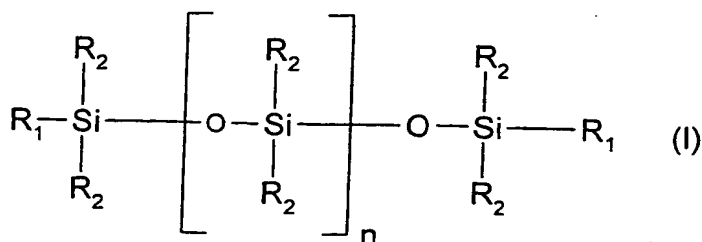
20 fabrication d'une composition cosmétique comprenant une silicone.

Les différents objets de l'invention vont maintenant être détaillés. L'ensemble des significations et définitions des composés utilisés dans la présente invention données ci-

25 dessous sont valables pour l'ensemble des objets de l'invention.

Le copolymère siliconé résulte de la réaction d'addition, en présence d'un catalyseur, d'au moins :

30 - (a) un polysiloxane de formule (I) :



dans laquelle :

R1 désigne un groupement susceptible de réagir par réaction d'addition de chaîne tel que par exemple un atome d'hydrogène, un groupement aliphatique ayant une  
5 insaturation éthylénique notamment vinyl, allyl ou hétényl,

Les groupements R2 de la formule (I) peuvent représenter notamment des groupements alkyle, cycloalkyle, aryle, alkylaryle ou hydroxyle, et peuvent comporter en outre, des groupements fonctionnels tels qu'éthers, amines, carboxyles, hydroxyles, thiols, esters,  
10 sulfonates, sulfates.

Les groupements alkyle ont par exemple 1 à 20 atomes de carbone ; les groupements cycloalkyle ont par exemple 5 ou 6 atomes de carbone ; les groupements aryle sont notamment des groupements phényle ; les groupements alkylaryle peuvent avoir de 7 à 20 atomes de carbone.

15 Plus particulièrement R2 désigne méthyle.

n est un entier tel que le polysiloxane de formule (I) ait de préférence une viscosité cinématique comprise entre 1 et  $1.10^6$  mm<sup>2</sup>/s..n varie notamment de 5 à 5000.

20 - (b) et d'au moins un composé siliconé comprenant au moins un et au plus deux groupements susceptibles de réagir avec les groupements R1 du polysiloxane (a),

l'un au moins des composés de type (a) ou (b) contient un groupe aliphatique ayant une insaturation éthylénique.

25

Les composés de type (b) sont un autre polysiloxane de type (a) dans lequel les groupements R1 du polysiloxane (b) sont susceptibles de réagir avec les groupement R1 du polysiloxane (a).

30 De préférence, les copolymères siliconés sont notamment obtenus par réaction d'addition, en présence d'un catalyseur d'hydrosilylation (par exemple un catalyseur au platine), d'au moins :

- (a) un alpha,oméga-di vinyl polydiméthylsiloxane, et
- (b) d'un alpha,oméga-di hydrogéné polydiméthylsiloxane.

35

Le copolymère a généralement une viscosité dynamique, mesurée à la température d'environ 25°C et au taux de cisaillement de 0,01Hz pour une contrainte de 1500 Pa, comprise entre  $10^6$  et  $100.10^6$  cP et de préférence comprise entre  $5.10^6$  cP et  $30.10^6$  cP.

5

Toutes les mesures de viscosités dynamiques données dans la présente demande ont été effectuées à une température d'environ 25°C, sur un Carri-Med CSL2-500.

10 La viscosité cinématique est par exemple mesurée à 25°C selon la norme ASTM 445 Appendice C.

Les copolymères siliconés selon l'invention sont essentiellement non réticulés.

15 Le copolymère siliconé présent dans la composition selon l'invention peut se présenter sous la forme d'émulsion aqueuse.

Par émulsion aqueuse, on entend une émulsion de type huile-dans-eau dans laquelle le copolymère siliconé est dispersé sous forme de particules ou de gouttelettes dans la phase aqueuse formant la phase continue de l'émulsion.

Cette émulsion peut être stabilisée par un système émulsionnant usuel.

20 Cette émulsion de silicone peut avoir une taille de gouttelettes ou de particules de silicone allant de 10 nm à 50  $\mu$ m, et de préférence de 0,3  $\mu$ m à 20  $\mu$ m.

La taille des particules est mesurée par granulométrie laser.

25 Le système émulsionnant comprend des tensioactifs employés habituellement dans les émulsions de silicone. Ces tensioactifs peuvent être non-ioniques, cationiques, anioniques ou amphotères ou leurs mélanges tels que ceux décrits ci-dessous.

Le système émulsionnant représente de 0,5 % à 10 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion.

30 La synthèse de ces émulsions de silicones est notamment décrite dans la demande EP-A-874017.

35 De telles émulsions sont notamment commercialisées sous la dénomination DC2-1997 cationic emulsion par la société DOW CORNING. Cette émulsion comprend un copolymère  $\alpha,\omega$ -divinyl diméthicone/ $\alpha,\omega$ -dihydrogénodiméthicone ayant une viscosité

dynamique d'environ  $15 \cdot 10^6$  cP, un émulsionnant de type cationique tel que le chlorure de cétyltriméthylammonium, un stabilisant de type hydroxyéthylcellulose et de l'eau.

Le copolymère siliconé est utilisé de préférence en une quantité comprise entre 0,05 et 10% en poids par rapport au poids total de la composition. Plus préférentiellement, cette quantité est comprise entre 0,1 et 5% en poids par rapport au poids total de la composition.

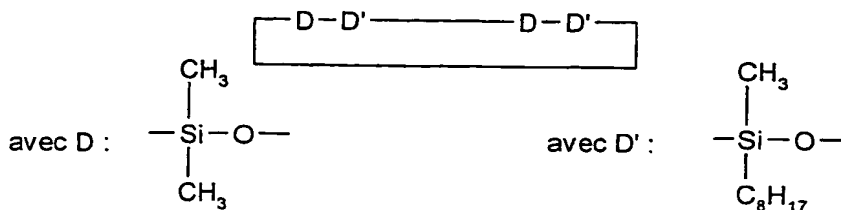
Les silicones différentes du copolymère siliconé utilisables conformément à l'invention sont en particulier des polyorganosiloxanes insolubles dans la composition et peuvent se présenter sous forme d'huiles, de cires, de résines ou de gommes.

Les organopolysiloxanes sont définis plus en détail dans l'ouvrage de Walter NOLL "Chemistry and Technology of Silicones" (1968) Academie Press. Elles peuvent être volatiles ou non volatiles.

Lorsqu'elles sont volatiles, les silicones sont plus particulièrement choisies parmi celles possédant un point d'ébullition compris entre  $60^\circ \text{C}$  et  $260^\circ \text{C}$ , et plus particulièrement encore parmi :

(i) les silicones cycliques comportant de 3 à 7 atomes de silicium et de préférence 4 à 5. Il s'agit, par exemple, de l'octaméthylcyclotétrasiloxane commercialisé notamment sous le nom de "VOLATILE SILICONE 7207" par UNION CARBIDE ou "SILBIONE 70045 V 2" par RHONE POULENC, le décaméthylcyclopentasiloxane commercialisé sous le nom de "VOLATILE SILICONE 7158" par UNION CARBIDE, "SILBIONE 70045 V 5" par RHONE POULENC, ainsi que leurs mélanges.

On peut également citer les cyclocopolymères du type diméthylsiloxanes/méthylalkylsiloxane, tel que la "SILICONE VOLATILE FZ 3109" commercialisée par la société UNION CARBIDE, de structure chimique :



On peut également citer les mélanges de silicones cycliques avec des composés organiques dérivés du silicium, tels que le mélange d'octaméthylcyclotétrasiloxane et de tétratriméthylsilylpentaérythritol (50/50) et le mélange d'octaméthylcyclotétrasiloxane et d'oxy-1,1'(hexa-2,2,2',2',3,3'-triméthylsilyloxy) bis-néopentane ;

5

(ii) les silicones volatiles linéaires ayant 2 à 9 atomes de silicium et possédant une viscosité inférieure ou égale à  $5.10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  à  $25^\circ \text{ C}$ . Il s'agit, par exemple, du décaméthyltétrasiloxane commercialisé notamment sous la dénomination "SH 200" par la société TORAY SILICONE. Des silicones entrant dans cette classe sont également

10 décrites dans l'article publié dans Cosmetics and toilettries, Vol. 91, Jan. 76, P. 27-32 - TODD & BYERS "Volatile Silicone fluids for cosmetics".

On utilise de préférence des silicones non volatiles et plus particulièrement des polyalkylsiloxanes, des polyarylsiloxanes, des polyalkylarylsiloxanes, des gommés et des

15 résines de silicones, des polyorganosiloxanes modifiés par des groupements organofonctionnels ainsi que leurs mélanges.

Ces silicones sont plus particulièrement choisies parmi les polyalkylsiloxanes parmi lesquels on peut citer principalement les polydiméthylsiloxanes à groupements terminaux

20 triméthylsilyle ayant une viscosité de  $5.10^{-6}$  à  $2,5 \text{ m}^2/\text{s}$  à  $25^\circ \text{ C}$  et de préférence  $1.10^{-5}$  à  $1 \text{ m}^2/\text{s}$ . La viscosité des silicones est par exemple mesurée à  $25^\circ \text{ C}$  selon la norme ASTM 445 Appendice C.

Parmi ces polyalkylsiloxanes, on peut citer à titre non limitatif les produits commerciaux

25 suivants :

- les huiles SILBIONE des séries 47 et 70 047 ou les huiles MIRASIL commercialisées par RHONE POULENC telles que par exemple l'huile 70 047 V 500 000 ;
- les huiles de la série MIRASIL commercialisées par la société RHONE POULENC ;

30

- les huiles de la série 200 de la société DOW CORNING telles que plus particulièrement la DC200 de viscosité 60 000 Cst ;
- les huiles VISCASIL de GENERAL ELECTRIC et certaines huiles des séries SF (SF 96, SF 18) de GENERAL ELECTRIC.

On peut également citer les polydiméthylsiloxanes à groupements terminaux diméthylsilanol (Dimethiconol selon la dénomination CTFA) tels que les huiles de la série 48 de la société RHONE POULENC .

- 5 Dans cette classe de polyalkylsiloxanes, on peut également citer les produits commercialisés sous les dénominations "ABIL WAX 9800 et 9801" par la société GOLDSCHMIDT qui sont des polyalkyl ( $C_1$ - $C_{20}$ ) siloxanes.

10 Les polyalkylarylsiloxanes sont particulièrement choisis parmi les polydiméthyl méthylphénylsiloxanes, les polydiméthyl diphénylsiloxanes linéaires et/ou ramifiés de viscosité de  $1.10^{-5}$  à  $5.10^{-2} m^2/s$  à  $25^\circ C$ .

Parmi ces polyalkylarylsiloxanes on peut citer à titre d'exemple les produits commercialisés sous les dénominations suivantes :

15

- . les huiles SILBIONE de la série 70 641 de RHONE POULENC ;
- . les huiles des séries RHODORSIL 70 633 et 763 de RHONE POULENC ;
- . l'huile DOW CORNING 556 COSMETIC GRAD FLUID de DOW CORNING ;
- . les silicones de la série PK de BAYER comme le produit PK20 ;

20

- . les silicones des séries PN, PH de BAYER comme les produits PN1000 et PH1000 ;
- . certaines huiles des séries SF de GENERAL ELECTRIC telles que SF 1023, SF 1154, SF 1250, SF 1265.

25 Les gommes de silicone utilisables conformément à l'invention sont notamment des polydiorganosiloxanes ayant des masses moléculaires moyennes en nombre élevées comprises entre 200 000 et 1 000 000 utilisés seuls ou en mélange dans un solvant. Ce solvant peut être choisi parmi les silicones volatiles, les huiles polydiméthylsiloxanes (PDMS), les huiles poly-phénylméthylsiloxanes (PPMS), les isoparaffines, les polyisobutylènes, le chlorure de méthylène, le pentane, le dodécane, le tridécanes ou

30 leurs mélanges.

On peut plus particulièrement citer les produits suivants :

- polydiméthylsiloxane
- 35 - les gommes polydiméthylsiloxanes/méthylvinylsiloxane,

- polydiméthylsiloxane/diphénylsiloxane,
- polydiméthylsiloxane/phénylméthylsiloxane,
- polydiméthylsiloxane/diphénylsiloxane/méthylvinylsiloxane.

5 Des produits plus particulièrement utilisables conformément à l'invention sont des mélanges tels que :

. les mélanges formés à partir d'un polydiméthylsiloxane hydroxylé en bout de chaîne (dénommé diméthiconol selon la nomenclature du dictionnaire CTFA) et d'un polydiméthylsiloxane cyclique (dénommé cyclométhicone selon la nomenclature du dictionnaire CTFA) tel que le produit Q2 1401 commercialisé par la société DOW CORNING ;

. les mélanges formés à partir d'une gomme polydiméthylsiloxane avec une silicone cyclique tel que le produit SF 1214 Silicone Fluid de la société GENERAL ELECTRIC, ce produit est une gomme SF 30 correspondant à une diméthicone, ayant un poids moléculaire moyen en nombre de 500 000 solubilisée dans l'huile SF 1202 Silicone Fluid correspondant au décaméthylcyclopentasiloxane ;

. les mélanges de deux PDMS de viscosités différentes, et plus particulièrement d'une gomme PDMS et d'une huile PDMS, tels que le produit SF 1236 de la société GENERAL ELECTRIC. Le produit SF 1236 est le mélange d'une gomme SE 30 définie ci-dessus ayant une viscosité de 20 m<sup>2</sup>/s et d'une huile SF 96 d'une viscosité de 5.10<sup>-6</sup>m<sup>2</sup>/s. Ce produit comporte de préférence 15 % de gomme SE 30 et 85 % d'une huile SF 96.

Les résines d'organopolysiloxanes utilisables conformément à l'invention sont des systèmes siloxaniques réticulés renfermant les unités :

25  $R_2SiO_{3/2}$ ,  $R_3SiO_{1/2}$ ,  $RSiO_{3/2}$  et  $SiO_{4/2}$  dans lesquelles R représente un groupement hydrocarboné possédant 1 à 16 atomes de carbone ou un groupement phényle. Parmi ces produits, ceux particulièrement préférés sont ceux dans lesquels R désigne un radical alkyle inférieur en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, plus particulièrement méthyle, ou un radical phényle.

30 On peut citer parmi ces résines le produit commercialisé sous la dénomination "DOW CORNING 593" ou ceux commercialisés sous les dénominations "SILICONE FLUID SS 4230 et SS 4267" par la société GENERAL ELECTRIC et qui sont des silicones de structure diméthyl/triméthyl siloxane.

On peut également citer les résines du type triméthylsiloxysilicate commercialisées notamment sous les dénominations X22-4914, X21-5034 et X21-5037 par la société SHIN-ETSU.

- 5 Les silicones organo modifiées utilisables conformément à l'invention sont des silicones telles que définies précédemment et comportant dans leur structure un ou plusieurs groupements organofonctionnels fixés par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné.

Parmi les silicones organomodifiées, on peut citer les polyorganosiloxanes comportant :

10

- des groupements polyéthylèneoxy et/ou polypropylèneoxy comportant éventuellement des groupements alkyle en  $C_6-C_{24}$  tels que les produits dénommés diméthicone copolyol commercialisé par la société DOW CORNING sous la dénomination DC 1248 ou les huiles SILWET L 722, L 7500, L 77, L 711 de la société UNION CARBIDE et l'alkyl ( $C_{12}$ ) méthicone copolyol commercialisée par la société DOW CORNING sous la dénomination Q2 5200 ;

20

- des groupements aminés substitués ou non comme les produits commercialisés sous la dénomination GP 4 Silicone Fluid et GP 7100 par la société GENESEE ou les produits commercialisés sous les dénominations Q2 8220 et DOW CORNING 929 ou 939 par la société DOW CORNING. Les groupements aminés substitués sont en particulier des groupements aminoalkyle en  $C_1-C_4$  ;

25

- des groupements ammonium quaternaires comme les produits commercialisés sous les dénominations ABILQUAT 3272 et ABILQUAT 3474 par la société GOLDSCHMIDT ;

30

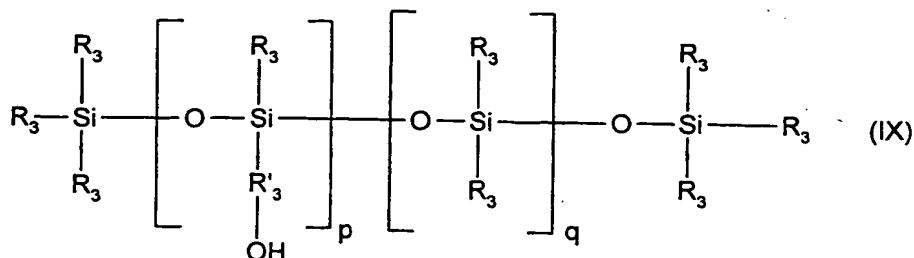
- des groupements thiols comme les produits commercialisés sous les dénominations "GP 72 A" et "GP 71" de GENESEE ;

- des groupements alcoylés comme le produit commercialisé sous la dénomination "SILICONE COPOLYMER F-755" par SWS SILICONES et ABIL WAX 2428, 2434 et 2440 par la société GOLDSCHMIDT ;

35

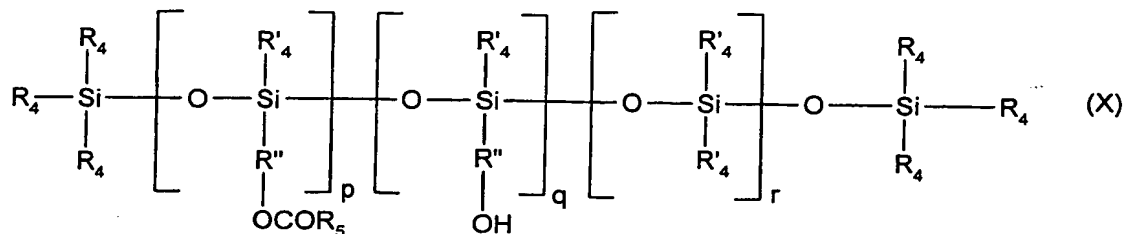
- des groupements hydroxylés comme les polyorganosiloxanes à fonction hydroxyalkyle décrits dans la demande de brevet français FR-A-85 16334 répondant à la formule (IX) :



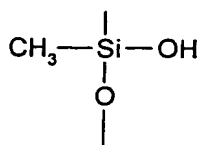


dans laquelle les radicaux  $\text{R}_3$  identiques ou différents sont choisis parmi les radicaux méthyle et phényle ; au moins 60 % en mole des radicaux  $\text{R}_3$  désignant méthyle ; le radical  $\text{R}'_3$  est un chaînon alkylène divalent hydrocarboné en  $\text{C}_2\text{-C}_{18}$  ;  $p$  est compris entre 1 et 30 inclus ;  $q$  est compris entre 1 et 150 inclus ;

- des groupements acyloxyalkyle tels que par exemple les polyorganosiloxanes décrits dans le brevet US-A-4957732 et répondant à la formule (X) :



- 10 dans laquelle :
- $\text{R}_4$  désigne un groupement méthyle, phényle,  $-\text{OCOR}_5$ , hydroxyle, un seul des radicaux  $\text{R}_4$  par atome de silicium pouvant être OH ;
- $\text{R}'_4$  désigne méthyle, phényle ; au moins 60 % en proportion molaire de l'ensemble des radicaux  $\text{R}_4$  et  $\text{R}'_4$  désignant méthyle ;
- 15  $\text{R}_5$  désigne alkyle ou alcényle en  $\text{C}_8\text{-C}_{20}$  ;
- $\text{R}''$  désigne un radical alkylène hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié en  $\text{C}_2\text{-C}_{18}$  ;
- $r$  est compris entre 1 et 120 inclus ;
- $p$  est compris entre 1 et 30 ;
- $q$  est égal à 0 ou est inférieur à 0,5  $p$ ,  $p + q$  étant compris entre 1 et 30 ; les
- 20 polyorganosiloxanes de formule (VI) peuvent contenir des groupements :



dans des proportions ne dépassant pas 15 % de la somme  $p + q + r$ .

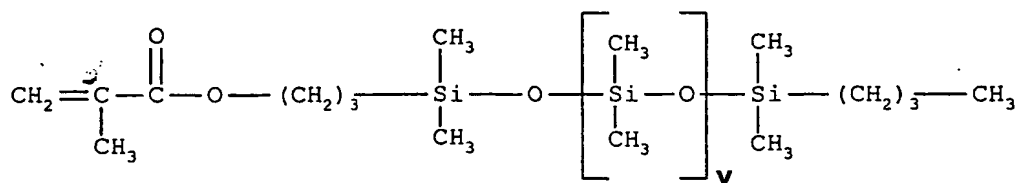
- des groupements anioniques du type carboxylique comme par exemple dans les produits décrits dans le brevet EP 186 507 de la société CHISSO CORPORATION, ou de type alkylcarboxyliques comme ceux présents dans le produit X-22-3701E de la société SHIN-ETSU ; 2-hydroxyalkylsulfonate ; 2-hydroxyalkylthiosulfate tels que les produits commercialisés par la société GOLDSCHMIDT sous les dénominations "ABIL S201" et "ABIL S255".

- des groupements hydroxyacylamino, comme les polyorganosiloxanes décrits dans la demande EP 342 834. On peut citer par exemple le produit Q2-8413 de la société DOW CORNING.

Selon l'invention, on peut également utiliser des silicones comprenant une portion polysiloxane et une portion constituée d'une chaîne organique non-siliconée, l'une des deux portions constituant la chaîne principale du polymère l'autre étant greffée sur la dite chaîne principale. Ces polymères sont par exemple décrits dans les demandes de brevet EP-A-412 704, EP-A-412 707, EP-A-640 105 et WO 95/00578, EP-A-582 152 et WO 93/23009 et les brevets US 4,693,935, US 4,728,571 et US 4,972,037. Ces polymères sont de préférence anioniques ou non ioniques.

De tels polymères sont par exemple les copolymères susceptibles d'être obtenus par polymérisation radicalaire à partir du mélange de monomères constitué par :

- 50 à 90% en poids d'acrylate de tertiobutyle ;
- 0 à 40% en poids d'acide acrylique ;
- 5 à 40% en poids de macromère siliconé de formule :



avec v étant un nombre allant de 5 à 700 ; les pourcentages en poids étant calculés par rapport au poids total des monomères.

D'autres exemples de polymères siliconés greffés sont notamment des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'un chaînon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères mixtes du type acide poly(méth)acrylique et du type poly(méth)acrylate d'alkyle et des polydiméthylsiloxanes

(PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'un chaînon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères du type poly(méth)acrylate d'isobutyle.

5 Selon l'invention, toutes les silicones peuvent également être utilisées sous forme d'émulsions, de nanoémulsions ou de micrémulsions.

Les polyorganosiloxanes particulièrement préférés conformément à l'invention sont :

- 10 - les silicones non volatiles choisies dans la famille des polyalkylsiloxanes à groupements terminaux triméthylsilyle telles que les huiles ayant une viscosité comprise entre 0,2 et 2,5 m<sup>2</sup>/s à 25° C telles que les huiles de la série DC200 de DOW CORNING en particulier celle de viscosité 60 000 Cst, des séries SILBIONE 70047 et 47 et plus particulièrement l'huile 70 047 V 500 000 commercialisées par la société RHONE
- 15 diméthiconol ou les polyalkylarylsiloxanes tels que l'huile SILBIONE 70641 V 200 commercialisée par la société RHONE POULENC ;
- la résine d'organopolysiloxane commercialisée sous la dénomination DOW CORNING 593 ;
- les polysiloxanes à groupements aminés tels que les amodiméthicones ou les
- 20 triméthylsilylamodiméthicone ;
- les polysiloxanes à groupements ammonium quaternaires.

25 Selon l'invention, le ou les silicones peuvent représenter de 0,001 % à 20 % en poids, de préférence de 0,01 % à 10% en poids et plus particulièrement de 0,1 à 3% en poids par rapport au poids total de la composition finale.

Les compositions de l'invention peuvent contenir en outre au moins un agent tensioactif choisi parmi les agents tensioactifs anioniques, amphotères, non-ioniques ou leurs mélanges qui est généralement présent en une quantité comprise entre 0,1% et 60% en

30 poids environ, de préférence entre 3% et 40% et encore plus préférentiellement entre 5% et 30%, par rapport au poids total de la composition.

Les tensioactifs convenant à la mise en oeuvre de la présente invention sont notamment les suivants :

(i) Tensioactif(s) anionique(s) :

Leur nature ne revêt pas, dans le cadre de la présente invention, de caractère véritablement critique.

Ainsi, à titre d'exemple de tensioactifs anioniques utilisables, seuls ou mélanges, dans le cadre de la présente invention, on peut citer notamment (liste non limitative) les sels (en particulier sels alcalins, notamment de sodium, sels d'ammonium, sels d'amines, sels d'aminoalcools ou sels de magnésium) des composés suivants : les alkylsulfates, les alkyléthersulfates, alkylamidoéthersulfates, alkylarylpolyéthersulfates, monoglycérides sulfates ; les alkylsulfonates, alkylphosphates, alkylamidesulfonates, alkylarylsulfonates,  $\alpha$ -oléfine-sulfonates, paraffine-sulfonates ; les alkylsulfosuccinates, les alkyléthersulfosuccinates, les alkylamidesulfosuccinates ; les alkylsulfosuccinamates ; les alkylsulfoacétates ; les alkylétherphosphates ; les acylsarcosinates ; les acyliséthionates et les N-acyltaurates, le radical alkyle ou acyle de tous ces différents composés comportant de préférence de 8 à 24 atomes de carbone, et le radical aryl désignant de préférence un groupement phényle ou benzyle. Parmi les tensioactifs anioniques encore utilisables, on peut également citer les sels d'acides gras tels que les sels des acides oléique, ricinoléique, palmitique, stéarique, les acides d'huile de coprah ou d'huile de coprah hydrogénée ; les acyl-lactylates dont le radical acyle comporte 8 à 20 atomes de carbone. On peut également utiliser des tensioactifs faiblement anioniques, comme les acides d'alkyl D galactoside uroniques et leurs sels ainsi que les acides alkyl ( $C_6-C_{24}$ ) éther carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl( $C_6-C_{24}$ )aryl éther carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl( $C_6-C_{24}$ ) amido éther carboxyliques polyoxyalkylénés et leurs sels, en particulier ceux comportant de 2 à 50 groupements oxyde d'éthylène, et leurs mélanges.

Parmi les tensioactifs anioniques, on préfère utiliser selon l'invention les sels d'alkylsulfates et d'alkyléthersulfates et leurs mélanges.

(ii) Tensioactif(s) non ionique(s) :

Les agents tensioactifs non-ioniques sont, eux aussi, des composés bien connus en soi (voir notamment à cet égard "Handbook of Surfactants" par M.R. PORTER, éditions Blackie & Son (Glasgow and London), 1991, pp 116-178) et leur nature ne revêt pas, dans le cadre de la présente invention, de caractère critique. Ainsi, ils peuvent être notamment choisis parmi (liste non limitative) les alcools, les alpha-diols, les alkylphénols ou les acides gras polyéthoxylés, polypropoxylés ou polyglycérolés, ayant une chaîne

grasse comportant par exemple 8 à 18 atomes de carbone, le nombre de groupements oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène pouvant aller notamment de 2 à 50 et le nombre de groupements glycérol pouvant aller notamment de 2 à 30. On peut également citer les copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène, les condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur des alcools gras ; les amides gras polyéthoxylés ayant de préférence de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène, les amides gras polyglycérólés comportant en moyenne 1 à 5 groupements glycérol et en particulier 1,5 à 4 ; les amines grasses polyéthoxylées ayant de préférence 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sorbitan oxyéthylénés ayant de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sucrose, les esters d'acides gras du polyéthylèneglycol, les alkylpolyglycosides, les dérivés de N-alkyl glucamine, les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl (C<sub>10</sub> - C<sub>14</sub>) amines ou les oxydes de N-acylaminopropylmorpholine. On notera que les alkylpolyglycosides constituent des tensioactifs non-ioniques rentrant particulièrement bien dans le cadre de la présente invention.

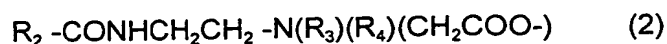
15

(iii) Tensioactif(s) amphotère(s):

Les agents tensioactifs amphotères, dont la nature ne revêt pas dans le cadre de la présente invention de caractère critique, peuvent être notamment (liste non limitative) des dérivés d'amines secondaires ou tertiaires aliphatiques, dans lesquels le radical aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant 8 à 22 atomes de carbone et contenant au moins un groupe anionique hydrosolubilisant (par exemple carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate) ; on peut citer encore les alkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) bétaines, les sulfobétaines, les alkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) amidoalkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) bétaines ou les alkyl (C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) amidoalkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) sulfobétaines.

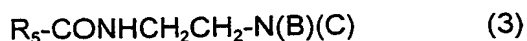
25

Parmi les dérivés d'amines, on peut citer les produits commercialisés sous les dénomination MIRANOL, tels que décrits dans les brevets US-2 528 378 et US-2 781 354 et de structures :



30 dans laquelle : R<sub>2</sub> désigne un radical alkyle dérivé d'un acide R<sub>2</sub>-COOH présent dans l'huile de coprah hydrolysée, un radical heptyle, nonyle ou undécyle, R<sub>3</sub> désigne un groupement bêta-hydroxyéthyle et R<sub>4</sub> un groupement carboxyméthyle ;

et



35 dans laquelle :

B représente  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OX}'$ , C représente  $-(\text{CH}_2)_z-\text{Y}'$ , avec  $z = 1$  ou  $2$ ,

$\text{X}'$  désigne le groupement  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COOH}$  ou un atome d'hydrogène

$\text{Y}'$  désigne  $-\text{COOH}$  ou le radical  $-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{SO}_3\text{H}$

$\text{R}_5$  désigne un radical alkyle d'un acide  $\text{R}_9-\text{COOH}$  présent dans l'huile de coprah ou dans

- 5 l'huile de lin hydrolysée, un radical alkyle, notamment en  $\text{C}_7$ ,  $\text{C}_9$ ,  $\text{C}_{11}$  ou  $\text{C}_{13}$ , un radical alkyle en  $\text{C}_{17}$  et sa forme iso, un radical  $\text{C}_{17}$  insaturé.

Ces composés sont classés dans le dictionnaire CTFA, 5ème édition, 1993, sous les dénominations Disodium Cocoamphodiacetate, Disodium Lauroamphodiacetate,

- 10 Disodium Caprylamphodiacetate, Disodium Capryloamphodiacetate, Disodium Cocoamphodipropionate, Disodium Lauroamphodipropionate, Disodium Caprylamphodipropionate, Disodium Capryloamphodipropionate, Lauroamphodipropionic acid, Cocoamphodipropionic acid.

A titre d'exemple on peut citer le cocoamphodiacetate commercialisé sous la

- 15 dénomination commerciale MIRANOL C2M concentré par la société RHONE POULENC.

Dans les compositions conformes à l'invention, on utilise de préférence des mélanges d'agents tensioactifs et en particulier des mélanges d'agents tensioactifs anioniques et des mélanges d'agents tensioactifs anioniques et d'agents tensioactifs amphotères ou

20 non ioniques. Un mélange particulièrement préféré est un mélange constitué d'au moins un agent tensioactif anionique et d'au moins un agent tensioactif amphotère.

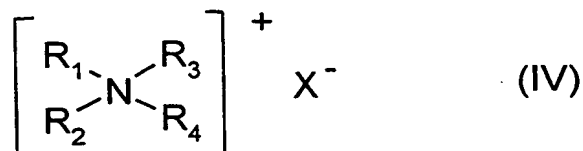
On utilise de préférence un agent tensioactif anionique choisi parmi les alkyl( $\text{C}_{12}-\text{C}_{14}$ ) sulfates de sodium, de triéthanolamine ou d'ammonium, les alkyl ( $\text{C}_{12}-\text{C}_{14}$ )éthersulfates de sodium, de triéthanolamine ou d'ammonium oxyéthylénés à 2,2 moles d'oxyde d'éthylène, le cocoyl iséthionate de sodium et l'alphaoléfine( $\text{C}_{14}-\text{C}_{16}$ ) sulfonate de sodium et leurs mélange avec :

- 25 - soit un agent tensioactif amphotère tel que les dérivés d'amine dénommés disodiumcocoamphodipropionate ou sodiumcocoamphopropionate commercialisés notamment par la société RHONE POULENC sous la dénomination commerciale "MIRANOL C2M CONC" en solution aqueuse à 38 % de matière active ou sous la dénomination MIRANOL C32;
- 30 - soit un agent tensioactif amphotère de type zwitterionique tel que les alkylbétaines en particulier la cocobétaïne commercialisée sous la dénomination "DEHYTON AB 30" en
- 35 solution aqueuse à 32 % de MA par la société HENKEL.

Encore plus préférentiellement les compositions selon l'invention peuvent contenir en outre au moins un tensioactif cationique.

Les tensioactifs cationiques peuvent être choisis parmi :

- 5 A) les sels d'ammonium quaternaires de la formule générale (IV) suivante :



dans laquelle X est un anion choisi dans le groupe des halogénures (chlorure, bromure ou iodure) ou alkyl(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)sulfates plus particulièrement méthylsulfate, des phosphates, des alkyl-ou-alkylarylsulfonates, des anions dérivés d'acide organique tel que l'acétate ou le lactate.

, et

- i) les radicaux R<sub>1</sub> à R<sub>3</sub>, qui peuvent être identiques ou différents, représentent un radical aliphatique, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 4 atomes de carbone, ou un radical aromatique tel que aryle ou alkylaryle. Les radicaux aliphatiques peuvent comporter des hétéroatomes tels que notamment l'oxygène, l'azote, le soufre, les halogènes. Les radicaux aliphatiques sont par exemple choisis parmi les radicaux alkyle, alcoxy, alkylamide,
- 15 R<sub>4</sub> désigne un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 16 à 30 atomes de carbone.

- 20 De préférence le tensioactif cationique est un sel (par exemple chlorure) de béhényl triméthyl ammonium.

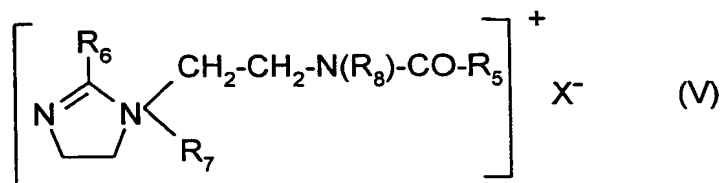
- ii) les radicaux R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, qui peuvent être identiques ou différents, représentent un radical aliphatique, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 4 atomes de carbone, ou un radical aromatique tel que aryle ou alkylaryle. Les radicaux aliphatiques peuvent comporter des hétéroatomes tels que notamment l'oxygène, l'azote, le soufre, les halogènes. Les radicaux aliphatiques sont par exemple choisis parmi les radicaux alkyle, alcoxy, alkylamide et hydroxyalkyle, comportant environ de 1 à 4 atomes de carbone;
- 25 R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub>, identiques ou différents, désignent un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 12 à 30 atomes de carbone, ledit radical comprenant au moins une fonction ester ou amide.
- 30

R3 et R4 sont notamment choisis parmi les radicaux alkyl(C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>)amido alkyle(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>), alkyl(C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>)acétate ;

De préférence le tensioactif cationique est un sel (par exemple chlorure) de stéaramidopropyl diméthyl (myristylacétate) ammonium.

5

B) - les sels d'ammonium quaternaire de l'imidazolinium, comme par exemple celui de formule (V) suivante :

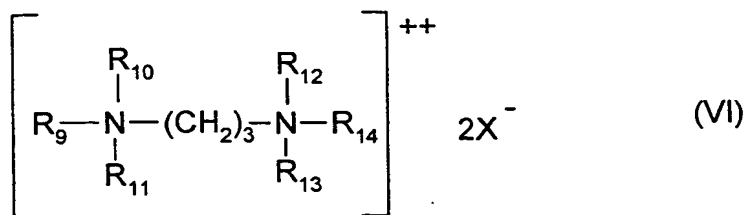


dans laquelle R<sub>5</sub> représente un radical alcényle ou alkyle comportant de 8 à 30 atomes de carbone par exemple dérivés des acides gras du suif, R<sub>6</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou un radical alcényle ou alkyle comportant de 8 à 30 atomes de carbone, R<sub>7</sub> représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, R<sub>8</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, X est un anion choisi dans le groupe des halogénures, phosphates, acétates, lactates, alkylsulfates, alkyl-ou-alkylarylsulfonates.

De préférence, R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub> désignent un mélange de radicaux alcényle ou alkyle comportant de 12 à 21 atomes de carbone par exemple dérivés des acides gras du suif, R<sub>7</sub> désigne méthyle, R<sub>8</sub> désigne hydrogène. Un tel produit est par exemple le Quaternium-27(CTFA 1997) ou le Quaternium-83 (CTFA 1997) commercialisés sous les dénominations "REWOQUAT" W 75, W90, W75PG, W75HPG par la société WITCO,

20

C) - les sels de diammonium quaternaire de formule (VI) :

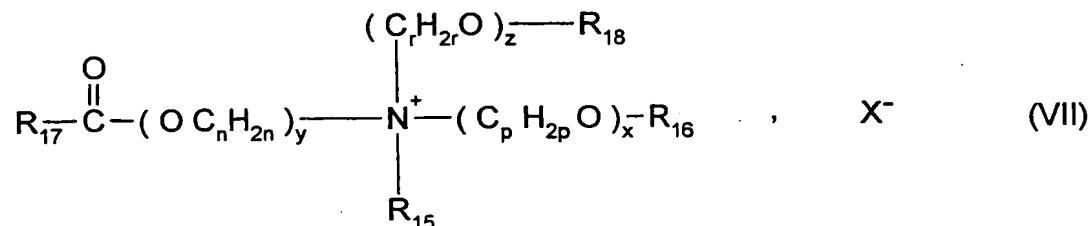


dans laquelle R<sub>9</sub> désigne un radical aliphatique comportant environ de 16 à 30 atomes de carbone, R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>, R<sub>13</sub> et R<sub>14</sub>, identiques ou différents sont choisis parmi l'hydrogène ou un radical alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone, et X est un anion choisi dans le groupe des halogénures, acétates, phosphates, nitrates et méthylsulfates. De tels sels de diammonium quaternaire comprennent notamment le dichlorure de propanesuif diammonium.

25



D) - les sels d'ammonium quaternaire contenant au moins une fonction ester de formule (VII) suivante :



5

dans laquelle :

- R<sub>15</sub> est choisi parmi les radicaux alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> et les radicaux hydroxyalkyles ou dihydroxyalkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ;
- 10 - R<sub>16</sub> est choisi parmi :
  - le radical  $\text{R}_{19}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-$
  - les radicaux R<sub>20</sub> hydrocarbonés en C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub> linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés,
  - l'atome d'hydrogène,
- 15 - R<sub>18</sub> est choisi parmi :
  - le radical  $\text{R}_{21}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-$
  - les radicaux R<sub>22</sub> hydrocarbonés en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés,
  - l'atome d'hydrogène,
- 20 - R<sub>17</sub>, R<sub>19</sub> et R<sub>21</sub>, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux hydrocarbonés en C<sub>7</sub>-C<sub>21</sub>, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ;
- n, p et r, identiques ou différents, sont des entiers valant de 2 à 6 ;
- y est un entier valant de 1 à 10 ;
- x et z, identiques ou différents, sont des entiers valant de 0 à 10 ;
- 25 - X<sup>-</sup> est un anion simple ou complexe, organique ou inorganique ;

sous réserve que la somme x + y + z vaut de 1 à 15 , que lorsque x vaut 0 alors R<sub>16</sub> désigne R<sub>20</sub> et que lorsque z vaut 0 alors R<sub>18</sub> désigne R<sub>22</sub>.

On utilise plus particulièrement les sels d'ammonium de formule (VII) dans laquelle :

- R<sub>15</sub> désigne un radical méthyle ou éthyle,
- x et y sont égaux à 1 ;
- z est égal à 0 ou 1 ;
- 5 - n, p et r sont égaux à 2 ;
- R<sub>16</sub> est choisi parmi :
  - le radical  $R_{19}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$
  - les radicaux méthyle, éthyle ou hydrocarbonés en C<sub>14</sub>-C<sub>22</sub>
  - l'atome d'hydrogène ;
- 10 - R<sub>17</sub>, R<sub>19</sub> et R<sub>21</sub>, identiques ou différents, sont choisis parmi les radicaux hydrocarbonés en C<sub>7</sub>-C<sub>21</sub>, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés ;
- R<sub>18</sub> est choisi parmi :
  - le radical  $R_{21}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$
  - l'atome d'hydrogène ;

15

De tels composés sont par exemple commercialisés sous les dénominations DEHYQUART par la société HENKEL, STEPANQUAT par la société STEPAN, NOXAMIUM par la société CECA, REWOQUAT WE 18 par la société REWO-WITCO.

- 20 Parmi les sels d'ammonium quaternaire on préfère le chlorure de béhényltriméthylammonium, ou encore, le chlorure de stéaramidopropyldiméthyl (myristyl acétate) ammonium commercialisé sous la dénomination «CERAPHYL 70» par la société VAN DYK, le Quaternium-27 ou le Quaternium-83 commercialisés par la société WITCO.

25

Le tensioactif cationique est généralement présent dans des concentrations allant de 0,1 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition et de préférence de 0,5 à 7 % en poids et plus préférentiellement entre 1 et 5% en poids.

- 30 La composition de l'invention peut également contenir au moins un additif choisi parmi les épaississants, les parfums, les agents nacrants, les conservateurs, les filtres solaires siliconés ou non, les vitamines, les provitamines, les polymères cationiques, amphotères, anioniques ou non ioniques, les protéines, les hydrolysats de protéine, l'acide méthyl-18

eicosanoïque, les hydroxyacides, le panthénol, les huiles végétales, animales ou minérales, les huiles de synthèse, les céramides, les pseudocéramides et tout autre additif classiquement utilisé dans le domaine cosmétique qui n'affecte pas les propriétés des compositions selon l'invention.

5

Ces additifs sont présents dans la composition selon l'invention dans des proportions pouvant aller de 0 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition. La quantité précise de chaque additif est déterminée facilement par l'homme du métier selon sa nature et sa fonction.

10

Les compositions conformes à l'invention peuvent être plus particulièrement utilisées pour le lavage ou le traitement des matières kératiniques telles que les cheveux, la peau, les cils, les sourcils, les ongles, les lèvres, le cuir chevelu et plus particulièrement les cheveux.

15

Les compositions selon l'invention peuvent être des compositions d'après-shampooing à rincer ou non.

Les compositions selon l'invention peuvent être également des compositions détergentes telles que des shampooings, des gels-douche, des bains moussants et peuvent être également des démaquillants. Dans ce mode de réalisation de l'invention, les compositions comprennent une base lavante, généralement aqueuse.

20

Le ou les tensioactifs formant la base lavante peuvent être indifféremment choisis, seuls ou en mélanges, au sein des tensioactifs anioniques, amphotères et non ioniques tels que définis ci-dessus.

25

La quantité et la qualité de la base lavante sont celles suffisantes pour conférer à la composition finale un pouvoir moussant et/ou détergent satisfaisant.

30

Ainsi, selon l'invention, la base lavante peut représenter de 4 % à 50 % en poids, de préférence de 6 % à 35 % en poids, et encore plus préférentiellement de 8 % à 25 % en poids, du poids total de la composition finale.

35

L'invention a encore pour objet un procédé de traitement des matières kératiniques telles que la peau ou les cheveux, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer sur les matières

kératiniques une composition cosmétique telle que définie précédemment, puis à effectuer éventuellement un rinçage à l'eau.

5 Ainsi, ce procédé selon l'invention permet le maintien de la coiffure, le traitement, le soin ou le lavage ou le démaquillage de la peau, des cheveux ou de toute autre matière kératinique.

10 Les compositions de l'invention peuvent également se présenter sous forme de compositions pour permanente, défrisage, coloration ou décoloration, ou encore sous forme de compositions à rincer, à appliquer avant ou après une coloration, une décoloration, une permanente ou un défrisage ou encore entre les deux étapes d'une permanente ou d'un défrisage.

15 Les compositions selon l'invention peuvent également se présenter sous forme de lotions aqueuses ou hydroalcooliques pour le soin de la peau et/ou des cheveux.

20 Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent se présenter sous forme de gel, de lait, de crème, d'émulsion, de lotion épaissie ou de mousse et être utilisées pour la peau, les ongles, les cils, les lèvres et plus particulièrement les cheveux.

25 Les compositions peuvent être conditionnées sous diverses formes notamment dans des vaporisateurs, des flacons pompe ou dans des récipients aérosols afin d'assurer une application de la composition sous forme vaporisée ou sous forme de mousse. De telles formes de conditionnement sont indiquées, par exemple, lorsqu'on souhaite obtenir un spray, une laque ou une mousse pour le traitement des cheveux.

Dans tout ce qui suit ou ce qui précède, les pourcentages exprimés sont en poids.

30 L'invention va être maintenant plus complètement illustrée à l'aide des exemples suivants qui ne sauraient être considérés comme la limitant aux modes de réalisation décrits. Dans les exemples, MA signifie matière active.

### EXEMPLE 1

35 On a réalisé un après-shampooing conforme à l'invention de composition suivante :

	- Mélange de myristate, palmitate et stéarate de myristyle, cétyle et stéaryle	1 g
	- Alcool cétylique	5 g
5	- Hydroxyéthylcellulose (PM 1.300.000)	0,25 g
	- Chlorure de bécényl triméthyl ammonium (GENAMIN KDMP de CLARIANT)	1 g MA
	- Emulsion cationique à 67% MA de copolymère polydiméthylsiloxane à groupements alpha-oméga vinyle / polydiméthylsiloxane à groupements	
10	alpha-oméga hydrogène (DC-1997 de DOW CORNING)	0,8 gMA
	- Polydiméthylsiloxane (MIRASIL DM300 de RHODIA CHIMIE)	5 g
	- Polydiméthylsiloxane (DC200 FLUID-60.000CS de DOW CORNING)	1 g
15	- Parfum, conservateurs	qs
	- Eau	qsp 100 g

On applique cette composition sur des cheveux lavés et essorés. On laisse pauser pendant 2 minutes, puis on rince à l'eau.

- 20 Les cheveux traités avec cet après-shampooing sont doux, lisses et se démêlent facilement.

## EXEMPLE 2

25

On a réalisé un après-shampooing conforme à l'invention de composition suivante :

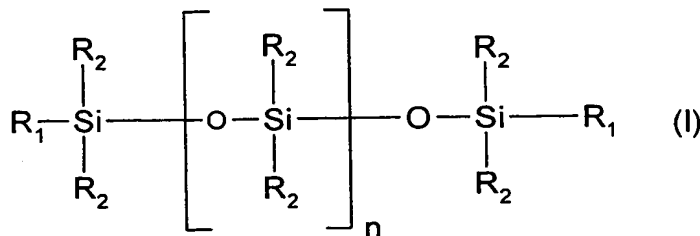
	- Emulsion cationique à 67% MA de copolymère polydiméthylsiloxane à groupements alpha-oméga vinyle / polydiméthylsiloxane à	
30	groupements alpha-oméga hydrogène (DC-1997 de DOW CORNING)	0,7 gMA
	- Copolymère SMDI / polyéthylène glycol / terminaisons alkyle (méthyl/C18) à 15% dans une matrice maltodextrine / eau (ACULYN 46 de ROHM HAAS)	0,45 gMA
35	- Homopolymère chlorure de méthacrylate d'éthyl triméthyl ammonium réticulé en émulsion inverse à 50% dans	

	de l'huile minérale (SALCARE SC 95 de CIBA GEIGY)	0,55 gMA
	- Polydiméthylsiloxane (MIRASIL DM50 de RHODIA CHIMIE)	1 g
	- Mélange d'alcool cétylique et d'alcool stéarylique	
5	(50/50 en poids)	6 g
	- Parfum, conservateurs	qs
	- Eau	qsp
		100 g

## REVENDEICATIONS

- 1- Composition cosmétique, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins une silicone et au moins un copolymère siliconé de viscosité comprise entre  $10^6$  et  $100.10^6$  cP résultant de la réaction d'addition, en présence d'un catalyseur, d'au moins :

- (a) un polysiloxane de formule (I) ;



10

dans laquelle :

- R1 désigne un groupement susceptible de réagir par réaction d'addition de chaîne tel que par exemple un atome d'hydrogène, un groupements aliphatique éthylénique monoinsaturé notamment vinyl, allyl ou hétényl,

- les groupements R2 de la formule (I) représentent des groupements alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, cycloalkyle ayant 5 ou 6 atomes de carbone, aryle, alkylaryle ayant de 7 à 20 atomes de carbone ou hydroxyle, et peuvent comporter en outre, des groupements fonctionnels tels qu'éthers, amines, carboxyles, hydroxyles, thiols, esters, sulfonates, sulfates,

- n est un entier tel que le polysiloxane de formule (I) ait de préférence une viscosité cinématique comprise entre 1 et  $1.10^6$  mm<sup>2</sup>/s..

- (b) et d'au moins un composé siliconé comprenant au moins un et au plus deux groupements susceptibles de réagir avec les groupements R1 du polysiloxane (a), l'un au moins des composés de type (a) ou (b) contient un groupe aliphatique ayant une insaturation éthylénique.

- 2- Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que R2 désigne méthyle.

30

3- Composition selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée par le fait que le composé de type (b) est un autre polysiloxane de type (a) dans lequel les groupements R1 du polysiloxane (b) sont susceptibles de réagir avec les groupement R1 du polysiloxane (a).

5

4- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que le copolymère siliconé est obtenu par réaction d'addition, en présence d'un catalyseur d'hydrosilylation, d'au moins :

- (a) un alpha,oméga-di vinyl polydiméthylsiloxane, et
- 10 - (b) d'un alpha,oméga-di hydrogéo polydiméthylsiloxane.

5- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que le copolymère siliconé est sous la forme d'émulsion aqueuse.

- 15 6- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que le copolymère siliconé est présent à une concentration comprise entre 0,05 et 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

- 20 7- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que les polyorganosiloxanes sont des polyorganosiloxanes choisis parmi les polyalkylsiloxanes, les polyarylsiloxanes, les polyalkylarylsiloxanes, les gommes et résines de silicones, les polyorganosiloxanes modifiés par des groupements organofonctionnels ainsi que leurs mélanges.

- 25 8- Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que :

(a) les polyalkylsiloxanes sont choisis parmi :

- les polydiméthylsiloxanes à groupements terminaux triméthylsilyle ;
- les polydiméthylsiloxanes à groupements terminaux diméthylsilanol ;
- les polyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)siloxanes ;

- 30 (b) les polyalkylarylsiloxanes sont choisis parmi :

- les polydiméthylméthylphénylsiloxanes, les polydiméthyldiphényl siloxanes linéaires et/ou ramifiés de viscosité comprise entre  $1.10^{-5}$  et  $5.10^{-2}m^2/s$  à 25°C ;

- (c) les gommes de silicone sont choisies parmi les polydiorganosiloxanes ayant des masses moléculaires moyennes en nombre comprises entre 200 000 et 1 000 000  
35 utilisés seuls ou sous forme de mélange dans un solvant ;



(d) les résines sont choisies parmi les résines constituées d'unités :  $R_3 Si O_{1/2}$ ,  $R_2 Si O_{2/2}$ ,  $R Si O_{3/2}$ ,  $Si O_{4/2}$

dans lesquelles R représente un groupement hydrocarboné ayant de 1 à 16 atomes de carbone ou un groupement phényle ;

- 5 (e) les silicones organo modifiées sont choisies parmi les silicones comportant dans leur structure un ou plusieurs groupements organofonctionnels fixés par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné.

- 9- Composition selon l'une quelconque des revendications 7 ou 8, caractérisée par le fait  
10 que les gommés de silicone utilisées seules ou sous forme de mélange sont choisies parmi les structures suivantes :

- polydiméthylsiloxane
- polydiméthylsiloxane/méthylvinylsiloxanes,
- polydiméthylsiloxane/diphénylsiloxane,
- 15 - polydiméthylsiloxane/phénylméthylsiloxane,
- polydiméthylsiloxane/diphénylsiloxane/méthylvinylsiloxanes et les mélanges suivants :
- des mélanges formés à partir d'un polydiméthylsiloxane hydroxylé en bout de chaîne et d'un polydiméthylsiloxane cyclique ;
- les mélanges formés à partir d'une gomme polydiméthylsiloxane et d'une silicone  
20 cyclique ; et
- des mélanges de polydiméthylsiloxanes de viscosités différentes.

- 10- Composition selon l'une quelconque des revendications 7 ou 8, caractérisée par le fait que les silicones organomodifiées sont choisies parmi les polyorganosiloxanes  
25 comportant :

- a) des groupements polyéthylèneoxy et/ou polypropylèneoxy ;
- b) des groupements aminés substitués ou non ;
- c) des groupements thiols ;
- d) des groupements alcoylés,
- 30 e) des groupements hydroxyalkyle,
- f) des groupements acyloxyalkyle,
- g) des groupements alkyl carboxyliques,
- h) des groupements 2-hydroxyalkylsulfonates,
- i) des groupements 2-hydroxyalkylthiosulfonates,
- 35 j) des groupements hydroxyacylamino,

k) des groupements ammonium quaternaires.

- 11- Composition selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, caractérisée par le fait que les polyorganosiloxanes sont choisis parmi les polyalkylsiloxanes à groupements terminaux triméthylsilyle, les polyalkylsiloxanes à groupements terminaux diméthylsilanol, les polyalkylarylsiloxanes, les mélanges de deux PDMS constitués d'une gomme et d'une huile de viscosités différentes, les mélanges d'organosiloxanes et de silicones cycliques, les résines d'organopolysiloxanes, les polysiloxanes à groupements, les polysiloxanes à groupements ammonium quaternaires.
- 12- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait que les silicones sont choisies parmi les polyorganosiloxanes insolubles dans la composition.
- 13- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la silicone est présent à une concentration comprise entre 0,001 % et 20 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence entre 0,01 % et 10 % en poids.
- 14- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un agent tensioactif choisi parmi les tensioactifs anioniques, non ioniques, amphotères et leurs mélanges.
- 15- Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que le ou les agents tensioactifs sont présents à une concentration comprise entre 0,1% et 60% en poids, de préférence entre 3% et 40% en poids, et encore plus préférentiellement entre 5% et 30% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- 16- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un agent tensioactif cationique.
- 17- Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que le tensioactif cationique est présent dans des concentrations allant de 0,1 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition et de préférence de 0,5 à 7 % en poids et plus préférentiellement entre 1 et 5% en poids.

- 18- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de shampooing, d'après-shampooing à rincer ou non, de composition pour la permanente, le défrisage, la coloration ou la décoloration des cheveux, de composition à rincer à appliquer entre les deux étapes d'une permanente ou d'un défrisage, de composition lavantes pour le corps.
- 19- Utilisation d'une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications précédentes pour le lavage ou pour le soin des matières kératiniques.
- 20- Procédé de traitement des matières kératiniques, telles que les cheveux, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer sur lesdites matières une composition cosmétique selon l'une des revendications 1 à 18, puis à effectuer éventuellement un rinçage à l'eau.
- 21- Utilisation d'un copolymère siliconé tel que défini à l'une des revendications 1 à 5 dans, ou pour la fabrication d'une composition cosmétique comprenant une silicone.

**COMPOSITIONS COSMETIQUES CONTENANT UN COPOLYMERE VINYL  
DIMETHICONE/DIMETHICONE ET UNE SILICONE ET LEURS UTILISATIONS.**

La présente invention concerne de nouvelles compositions cosmétiques comprenant  
5 dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins une silicone et au moins un  
copolymère dimethicone à insaturation éthylénique/dimethicone.

Il est bien connu que des cheveux qui ont été sensibilisés (i.e. abîmés et/ou fragilisés) à  
des degrés divers sous l'action d'agents atmosphériques ou sous l'action de traitements  
10 mécaniques ou chimiques, tels que des colorations, des décolorations et/ou des  
permanentes, sont souvent difficiles à démêler et à coiffer, et manquent de douceur.

On a déjà préconisé dans les compositions pour le lavage ou le soin des matières  
kératiniques telles que les cheveux l'utilisation d'agents conditionneurs, notamment des  
15 polymères cationiques ou des silicones, pour faciliter le démêlage des cheveux et pour  
leur communiquer douceur et souplesse. Cependant, les avantages cosmétiques  
mentionnés ci-avant s'accompagnent malheureusement également, sur cheveux séchés,  
de certains effets cosmétiques jugés indésirables, à savoir un alourdissement de la  
coiffure (manque de légèreté du cheveu), un manque de lissage (cheveu non homogène  
20 de la racine à la pointe).

En outre, l'usage des polymères cationiques dans ce but présente divers inconvénients.  
En raison de leur forte affinité pour les cheveux, certains de ces polymères se déposent  
de façon importante lors d'utilisations répétées, et conduisent à des effets indésirables tel  
qu'un toucher désagréable, chargé, un raidissement des cheveux, et une adhésion  
25 interfibres affectant le coiffage. Ces inconvénients sont accentués dans le cas de  
cheveux fins, qui manquent de nervosité et de volume.

En résumé, il s'avère que les compositions cosmétiques actuelles contenant des  
silicones, ne donnent pas complètement satisfaction.

30

La demanderesse a maintenant découvert que l'association d'au moins un copolymère  
siliconé de viscosité comprise entre  $10^6$  et  $100.10^6$  mPa.s avec des silicones permet de  
r médier à ces inconvénients.

- Ainsi, à la suite d'importantes recherches menées sur la question, il a maintenant été trouvé par la Demanderesse qu'en introduisant au moins un copolymère siliconé particulier de viscosité comprise entre  $10^6$  et  $100.10^6$  mPa.s dans les compositions en particulier capillaires de l'art antérieur à base de silicones, il est possible de limiter, voir
- 5 supprimer, les problèmes généralement liés à l'emploi de telles compositions, à savoir en particulier l'alourdissement (toucher chargé lors d'applications répétées), le manque d lissage et de douceur des cheveux, tout en conservant les autres propriétés cosmétiques avantageuses qui sont attachés aux compositions à base d'agents conditionneurs.
- 10 Par ailleurs, les compositions de l'invention appliquées sur la peau notamment sous forme de bain moussant ou de gel douche, apportent une amélioration de la douceur de la peau.

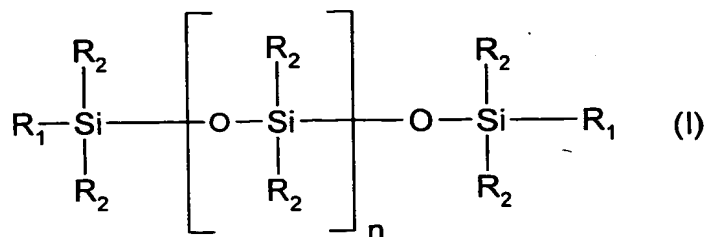
- Ainsi, selon la présente invention, il est maintenant proposé de nouvelles compositions
- 15 cosmétiques, comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un copolymère siliconé tel que défini ci-dessous de viscosité comprise entre  $10^6$  et  $100.10^6$  mPa.s et au moins une silicone.

- Un autre objet de l'invention concerne l'utilisation d'au moins un copolymère siliconé tel
- 20 que défini ci-dessous de viscosité comprise entre  $10^6$  et  $100.10^6$  mPa.s dans, ou pour la fabrication d'une composition cosmétique comprenant une silicone.

- Les différents objets de l'invention vont maintenant être détaillés. L'ensemble des significations et définitions des composés utilisés dans la présente invention données ci-
- 25 dessous sont valables pour l'ensemble des objets de l'invention.

Le copolymère siliconé résulte de la réaction d'addition, en présence d'un catalyseur, d'au moins :

- 30 - (a) un polysiloxane de formule (I) :



Le copolymère a généralement une viscosité dynamique, mesurée à la température d'environ 25°C et au taux de cisaillement de 0,01Hz pour une contrainte de 1500 Pa, comprise entre  $10^6$  et  $100.10^6$  mPa.s et de préférence comprise entre  $5.10^6$  mPa.s et  $30.10^6$  mPa.s.

5

Toutes les mesures de viscosités dynamiques données dans la présente demande ont été effectuées à une température d'environ 25°C, sur un Carri-Med CSL2-500.

La viscosité cinématique est par exemple mesurée à 25°C selon la norme ASTM 445  
10 Appendice C.

Les copolymères siliconés selon l'invention sont essentiellement non réticulés.

Le copolymère siliconé présent dans la composition selon l'invention peut se présenter  
15 sous la forme d'émulsion aqueuse.

Par émulsion aqueuse, on entend une émulsion de type huile-dans-eau dans laquelle le copolymère siliconé est dispersé sous forme de particules ou de gouttelettes dans la phase aqueuse formant la phase continue de l'émulsion.

Cette émulsion peut être stabilisée par un système émulsionnant usuel.

20 Cette émulsion de silicone peut avoir une taille de gouttelettes ou de particules de silicone allant de 10 nm à 50  $\mu$ m, et de préférence de 0,3  $\mu$ m à 20  $\mu$ m.

La taille des particules est mesurée par granulométrie laser.

Le système émulsionnant comprend des tensioactifs employés habituellement dans les émulsions de silicone. Ces tensioactifs peuvent être non-ioniques, cationiques,  
25 anioniques ou amphotères ou leurs mélanges tels que ceux décrits ci-dessous.

Le système émulsionnant représente de 0,5 % à 10 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion.

30 La synthèse de ces émulsions de silicones est notamment décrite dans la demande EP-A-874017.

De telles émulsions sont notamment commercialisées sous la dénomination DC2-1997 cationic emulsion par la société DOW CORNING. Cette émulsion comprend un  
35 copolymère  $\alpha,\omega$ -divinyl diméthicone/ $\alpha,\omega$ -dihydrogénodiméthicone ayant une viscosité

dynamique d' environ  $15.10^6$  mPa.s, un émulsionnant de type cationique tel que le chlorure de cetyltriméthylammonium, un stabilisant de type hydroxyéthylcellulose et de l'eau.

- 5 Le copolymère siliconé est utilisé de préférence en une quantité comprise entre 0,05 et 10% en poids par rapport au poids total de la composition. Plus préférentiellement, cette quantité est comprise entre 0,1 et 5% en poids par rapport au poids total de la composition.

- 10 Les silicones différentes du copolymère siliconé utilisables conformément à l'invention sont en particulier des polyorganosiloxanes insolubles dans la composition et peuvent se présenter sous forme d'huiles, de cires, de résines ou de gommes.

Les organopolysiloxanes sont définis plus en détail dans l'ouvrage de Walter NOLL

- 15 "Chemistry and Technology of Silicones" (1968) Academie Press. Elles peuvent être volatiles ou non volatiles.

Lorsqu'elles sont volatiles, les silicones sont plus particulièrement choisies parmi celles possédant un point d'ébullition compris entre  $60^{\circ}$  C et  $260^{\circ}$  C, et plus particulièrement

- 20 encore parmi :

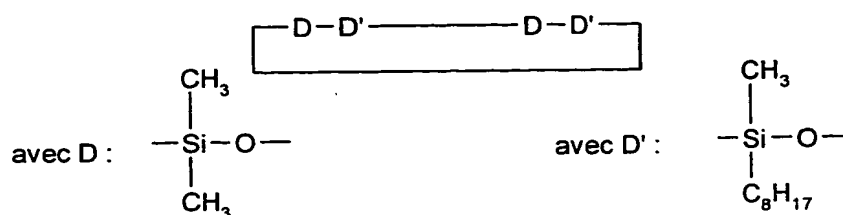
(i) les silicones cycliques comportant de 3 à 7 atomes de silicium et de préférence 4 à 5.

Il s'agit, par exemple, de l'octaméthylcyclotétrasiloxane commercialisé notamment sous le nom de "VOLATILE SILICONE 7207" par UNION CARBIDE ou "SILBIONE 70045 V 2"

- 25 par RHONE POULENC, le décaméthylcyclopentasiloxane commercialisé sous le nom de "VOLATILE SILICONE 7158" par UNION CARBIDE, "SILBIONE 70045 V 5" par RHONE POULENC, ainsi que leurs mélanges.

On peut également citer les cyclocopolymères du type diméthylsiloxanes/ méthylakylsiloxane, tel que la "SILICONE VOLATILE FZ 3109" commercialisée par la société UNION CARBIDE, de structure chimique :

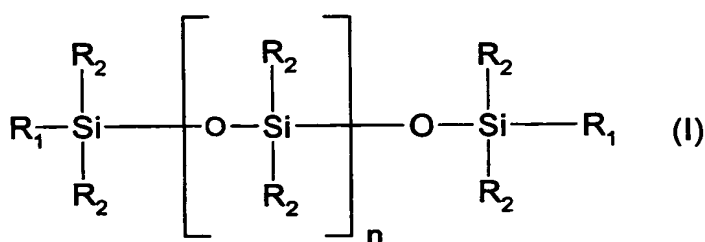
30



## REVENDECATIONS

1- Composition cosmétique , caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins une silicone et au moins un copolymère siliconé de viscosité comprise entre  $10^6$  et  $100.10^6$  mPa.s résultant de la réaction d'addition, en présence d'un catalyseur, d'au moins :

- (a) un polysiloxane de formule (I) ;



dans laquelle :

R1 désigne un groupement susceptible de réagir par réaction d'addition de chaîne tel que par exemple un atome d'hydrogène, un groupements aliphatique éthylénique monoinsaturé notamment vinyl, allyl ou hexényl,

les groupements R2 de la formule (I) représentent des groupements alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, cycloalkyle ayant 5 ou 6 atomes de carbone, aryle, alkylaryle ayant de 7 à 20 atomes de carbone ou hydroxyle, et peuvent comporter en outre, des groupements fonctionnels tels qu'éthers, amines, carboxyles, hydroxyles, thiols, esters, sulfonates, sulfates,

n est un entier tel que le polysiloxane de formule (I) ait de préférence une viscosité cinématique comprise entre 1 et  $1.10^6$  mm<sup>2</sup>/s..

- (b) et d'au moins un composé siliconé comprenant au moins un et au plus deux groupements susceptibles de réagir avec les groupements R1 du polysiloxane (a), l'un au moins des composés de type (a) ou (b) contient un groupe aliphatique ayant une insaturation éthylénique.

2- Composition selon la revendication 1, caractérisé par le fait que R2 désigne méthyl .



3- Composition selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé par le fait que le composé de type (b) est un autre polysiloxane de type (a) dans lequel les groupements R1 du polysiloxane (b) sont susceptibles de réagir avec le groupement R1 du polysiloxane (a).

5

4- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que le copolymère siliconé est obtenu par réaction d'addition, en présence d'un catalyseur d'hydrosilylation, d'au moins :

- (a) un alpha,oméga-di vinyl polydiméthylsiloxane, et
- 10 - (b) d'un alpha,oméga-di hydrogène polydiméthylsiloxane.

5- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que le copolymère siliconé est sous la forme d'émulsion aqueuse.

- 15 6- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que le copolymère siliconé est présent à une concentration comprise entre 0,05 et 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

- 20 7- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que les polyorganosiloxanes sont des polyorganosiloxanes choisis parmi les polyalkylsiloxanes, les polyarylsiloxanes, les polyalkylarylsiloxanes, les gommés et résines de silicones, les polyorganosiloxanes modifiés par des groupements organofonctionnels ainsi que leurs mélanges.

- 25 8- Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que :

(a) les polyalkylsiloxanes sont choisis parmi :

- les polydiméthylsiloxanes à groupements terminaux triméthylsilyle ;
- les polydiméthylsiloxanes à groupements terminaux diméthylsilanol ;
- les polyalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)siloxanes ;

- 30 (b) les polyalkylarylsiloxanes sont choisis parmi :

- les polydiméthylméthylphénylsiloxanes, les polydiméthyldiphényl siloxanes linéaires et/ou ramifiés de viscosité comprise entre  $1 \cdot 10^{-5}$  et  $5 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$  à 25°C ;

(c) les gommés de silicone sont choisies parmi les polydiorganosiloxanes ayant des masses moléculaires moyennes en nombre comprises entre 200 000 et 1 000 000

- 35 utilisés seuls ou sous forme de mélange dans un solvant ;

(d) les résins sont choisis parmi les résines constituées d'unités :  $R_3SiO_{1/2}$ ,  $R_2SiO_{2/2}$ ,  $RSiO_{3/2}$ ,  $SiO_{4/2}$

dans lesquelles R représente un groupement hydrocarboné ayant de 1 à 16 atomes de carbone ou un groupement phényle ;

- 5 (e) les silicones organomodifiées sont choisies parmi les silicones comportant dans leur structure un ou plusieurs groupements organofonctionnels fixés par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné.

9- Composition selon l'une quelconque des revendications 7 ou 8, caractérisée par le fait que les gommes de silicone utilisées seules ou sous forme de mélange sont choisies parmi les structures suivantes :

- polydiméthylsiloxane
- polydiméthylsiloxane/méthylvinylsiloxanes,
- polydiméthylsiloxane/diphénylsiloxane,
- 15 - polydiméthylsiloxane/phénylméthylsiloxane,
- polydiméthylsiloxane/diphénylsiloxane/méthylvinylsiloxanes et les mélanges suivants :
- des mélanges formés à partir d'un polydiméthylsiloxane hydroxylé en bout de chaîne et d'un polydiméthylsiloxane cyclique ;
- les mélanges formés à partir d'une gomme polydiméthylsiloxane et d'une silicone cyclique ; et
- 20 - des mélanges de polydiméthylsiloxanes de viscosités différentes.

10- Composition selon l'une quelconque des revendications 7 ou 8, caractérisée par le fait que les silicones organomodifiées sont choisies parmi les polyorganosiloxanes comportant :

- a) des groupements polyéthylèneoxy et/ou polypropylèneoxy ;
- b) des groupements aminés substitués ou non ;
- c) des groupements thiols ;
- d) des groupements alcoxylés,
- 30 e) des groupements hydroxyalkyle,
- f) des groupements acyloxyalkyle,
- g) des groupements alkyl carboxyliques,
- h) des groupements 2-hydroxyalkylsulfonates,
- i) des groupements 2-hydroxyalkylthiosulfates,
- 35 j) des groupements hydroxyacylamino,

k) des groupements ammonium quaternaires.

- 11- Composition selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, caractérisée par le fait que les polyorganosiloxanes sont choisis parmi les polyalkylsiloxanes à groupements terminaux triméthylsilyle, les polyalkylsiloxanes à groupements terminaux diméthylsilanol, les polyalkylarylsiloxanes, les mélanges de deux PDMS constitués d'une gomme et d'une huile de viscosités différentes, les mélanges d'organosiloxanes et de silicones cycliques, les résines d'organopolysiloxanes, les polysiloxanes à groupements, les polysiloxanes à groupements ammonium quaternaires.
- 12- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait que les silicones sont choisies parmi les polyorganosiloxanes insolubles dans la composition.
- 13- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la silicone est présente à une concentration comprise entre 0,001 % et 20 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence entre 0,01 % et 10 % en poids.
- 14- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un agent tensioactif choisi parmi les tensioactifs anioniques, non ioniques, amphotères et leurs mélanges.
- 15- Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que le ou les agents tensioactifs sont présents à une concentration comprise entre 0,1% et 60% en poids, de préférence entre 3% et 40% en poids, et encore plus préférentiellement entre 5% et 30% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- 16- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un agent tensioactif cationique.
- 17- Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que le tensioactif cationique est présent dans des concentrations allant de 0,1 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition et de préférence de 0,5 à 7 % en poids et plus préférentiellement entre 1 et 5% en poids.

18- Composition selon l'un quelconque d s revendications précéd ntes, caractérisé par le fait qu' lle se prés nte sous forme de shampooing, d'après-shampooing à rinc r ou non, de composition pour la permanente, le défrisage, la coloration ou la décoloration des cheveux, de composition à rincer à appliquer entre les deux étapes d'une permanente ou d'un défrisage.

19- Utilisation d'une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications précédentes pour le lavage ou pour le soin des matières kératiniques.

10

20- Procédé de traitement des matières kératiniques, telles que les cheveux, caractérisé en ce qu'il consiste à appliquer sur lesdites matières une composition cosmétique selon l'une des revendications 1 à 18, puis à effectuer éventuellement un rinçage à l'eau.

15

21- Utilisation d'un copolymère siliconé tel que défini à l'une des revendications 1 à 5 dans, ou pour la fabrication d'une composition cosmétique comprenant une silicone.

**(THIS PAGE BLANK (USPTO))**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW,  
GARRETT & DUNNER, L.L.P.  
1300 I STREET, N.W.  
WASHINGTON, D.C. 20005**

**NEW U.S. PATENT APPLICATION  
FILING DATE: OCTOBER 20, 2000  
INVENTORS: SANDRINE DECOSTER ET AL.  
ATTY. DOCKET NO.: 05725.0782-00000**

**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la rechercheN° d'enregistrement  
nationalFA 578988  
FR 9913096

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	US 5 667 771 A (CARBALLADA JOSE ANTONIO ET AL) 16 septembre 1997 (1997-09-16) * revendications 1,6 *	1	A61K7/50 A61K7/02 A61K7/075
A	US 5 360 851 A (FEDER MICHEL ET AL) 1 novembre 1994 (1994-11-01) * revendication 1 *	1	
			<b>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.Cl.7)</b>
			A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
11 juillet 2000		Beyss, E	
<b>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</b>			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 9913096 FA 578988**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.  
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 11-07-2000  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5667771 A	16-09-1997	CN 1219123 A	09-06-1999
		EP 0914076 A	12-05-1999
		WO 9734571 A	25-09-1997
US 5360851 A	01-11-1994	FR 2649115 A	04-01-1991
		AT 124432 T	15-07-1995
		AU 627328 B	20-08-1992
		AU 5789690 A	03-01-1991
		BR 9003080 A	27-08-1991
		CA 2016111 A,C	29-12-1990
		DE 69020450 D	03-08-1995
		DE 69020450 T	18-01-1996
		DK 410899 T	30-10-1995
		EP 0410899 A	30-01-1991
		ES 2073553 T	16-08-1995
		JP 2061828 C	10-06-1996
		JP 3039359 A	20-02-1991
		JP 7086170 B	20-09-1995
		US 5721026 A	24-02-1998

EPO FORM P0465

THIS PAGE BLANK (USPTO)